

10/573937

Pfenning, Meinig & Partner GbR

1AP20 Rec'd PCT/210 30 MAR 2006

Patentanwälte  
European Patent Attorneys  
European Trademark Attorneys  
Dipl.-Ing. J. Pfenning (\*1954)  
Dipl.-Phys. K. H. Meinig (~1995)  
Dr.-Ing. A. Butenschön, München  
Dipl.-Ing. J. Bergmann\*, Berlin  
Dipl.-Chem. Dr. H. Reitzle, München  
Dipl.-Ing. U. Grambow, Dresden  
Dipl.-Phys. Dr. H. Gleiter, München  
Dr.-Ing. S. Golkowsky, Berlin  
Dipl.-Chem. Dr. H. Riepe\*\*, München  
\*auch Rechtsanwalt, \*\*nur Patentanwalt

80336 München, Mozartstraße 17  
Telefon: 089/530 93 36  
Telefax: 089/53 22 29  
e-mail: muc@pmp-patent.de

10719 Berlin, Joachimstaler Str. 10-12  
Telefon: 030/88 44 810  
Telefax: 030/88 13 689  
e-mail: bln@pmp-patent.de

01217 Dresden, Gostritzer Str. 61-63  
Telefon: 03 51/87 18 160  
Telefax: 03 51/87 18 162  
e-mail: dd@pmp-patent.de

München  
29. Oktober 2004  
049PCT 1554

INVENTA-FISCHER GmbH & Co. KG  
Holzhauser Str. 157-159

13509 Berlin

---

Turmreaktor sowie dessen Verwendung zur kontinuierlichen  
Herstellung von hochmolekularem Polyester

---

10/573937

1  
1AP20 Rec'd PCT/PTO 30 MAR 2006

INVENTA-FISCHER GmbH & Co. KG  
049PCT 1554

Turmreaktor sowie dessen Verwendung zur kontinuierli-  
chen Herstellung von hochmolekularem Polyester

5 Die Erfindung betrifft einen Turmreaktor sowie dessen  
Verwendung zur Herstellung hochmolekularer Polyester  
wie z.B. Polyethylenterphthalat (PET), Polybutylente-  
rephthalat (PBT), Polynaphthalentherephthalat (PEN),  
Polytrimethylenterphthalat (PTT) und/oder Polyester  
10 anderer Dicarbonsäuren und Diole einschließlich ihrer  
Copolymere. Dabei handelt es sich um einen einstufigen  
Turmreaktor.

15 Aus dem Stand der Technik sind Verfahren zur kontinu-  
ierlichen Herstellung von Polyestern bekannt, bei de-  
nen mehrstufige Reaktorsysteme verwendet werden, die  
aus drei bis fünf verschiedenen miteinander verbunde-  
nen Reaktionskesseln bestehen. Bei diesen Verfahren  
wird die Polyesterbildung in mehreren Reaktionsstu-  
fen, die zumeist als Rührkessel ausgebildet sind,  
20 durchgeführt, die räumlich voneinander getrennt ab-

laufen: Die Veresterung, die Umesterung, die Vorkondensation, die Polykondensation und die Polyveresterung. Die Reaktionsbedingungen für die Veresterung liegen dabei bei Temperaturen zwischen 200 und 280 °C und Drücken zwischen 0 und 4 bar, während die Bedingungen für die Umesterung üblicherweise bei atmosphärischen Drücken sowie bei Temperaturen zwischen 150 und 240 °C, in Abhängigkeit von den Ausgangssubstanzen, besonders von den Diolen, liegen. Für die Verfahren sind niedrige Temperaturen und niedrige Drücke erstrebenswert, um ungewünschte Nebenreaktionen zu vermeiden.

So ist aus der DE 35 44 551 A1 ein Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von hochmolekularem Polybuthylentheraphthalat bekannt, bei dem das Verfahren unter atmosphärischem Druck durchgeführt wird.

Bei allen aus dem Stand der Technik bekannten Verfahren ist es wichtig, folgende Bedingungen zu erfüllen:

- I) Geeignete Prozessführung und Ausbildung der Vorrichtungen zur Vermeidung von unerwünschten Nebenreaktionen.
- II) Schnellstmögliche Entfernung der Nebenprodukte wie z.B. Wasser, Methanol, THF und Acetaldehyd, wodurch das Reaktionsgleichgewicht nach rechts verschoben wird und die Hauptreaktion dadurch vorrangig abläuft.
- III) Schonende Behandlung, d.h. kurze Verweilzeit bei minimaler Reaktionstemperatur.
- IV) Optimal abgestimmte Druckreduzierung bzw. Temperaturerhöhung um den größtmöglichen Fortschritt

der Ver-/Umesterung sowie der Polykondensation/Polyveresterung zu erreichen.

- 5 V) Hohe Oberflächenbildung zur Verbesserung der Reaktionskinetik.

10 Diese Aufgaben können durch mehrere hintereinander geschaltete Rührreaktoren, die nach dem Stand der Technik für diese Prozesse üblicherweise verwendet werden, nur unzureichend erfüllt werden. Dadurch kann z.B. die Qualität des Produktes oder die Menge an unerwünschten Nebenprodukten sowie die Ausbeute negativ beeinflusst werden, wodurch neben weiteren Nachteilen, wie Energieverbrauch, Wartungsanforderungen und  
15 Investitionsaufwand, die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens stark beeinträchtigt wird.

20 Weiterhin ist aus der DE 101 55 419 ein Verfahren zur Herstellung von hochmolekularem Polyester sowie eine Vorrichtung zur Durchführung dieses Verfahrens bekannt, wobei die einzelnen Reaktionszonen in einem einzigen Reaktorgefäß integriert sind.

25 Ausgehend von diesen Nachteilen des Standes der Technik war es Aufgabe der vorliegenden Erfindung einen Reaktor bereitzustellen, in dem die einzelnen Reaktionsstufen durchgeführt werden können und gegenüber dem Stand der Technik eine schnellere Reaktionsführung sowie eine schonendere Herstellung der Reaktionsprodukte ermöglicht wird.  
30

35 Diese Aufgabe wird durch den gattungsgemäßen Turmreaktor mit den kennzeichnenden Merkmalen des Anspruchs 1 sowie dessen Verwendung mit den Merkmalen des Anspruchs 31 gelöst. Die weiteren abhängigen Ansprüche zeigen vorteilhafte Weiterbildungen auf.

Erfindungsgemäß wird ein Turmreaktor zur kontinuierlichen Herstellung von hochmolekularem Polyester bereitgestellt, der Reaktionszonen für die gleichzeitige Veresterung und/oder Umesterung sowie Vorkondensation aufweist. Die einzelnen Reaktionszonen sind dabei in einem Turmreaktor vereinigt und können mit mindestens einem Reaktor für die Polykondensation in der Fest- und/oder Flüssigphase verbunden sein.

Der Turmreaktor ist dabei folgendermaßen aufgebaut: Im oberen Drittel ist der Turmreaktor in Form eines Hydrozyklons mit anhängendem Wärmetauscher ausgebildet und weist eine Zuführung für die Paste, die Aufschlämmung und/oder das flüssige Rohstoffgemisch auf. Dabei ist der Bereich des Turmreaktors unterhalb des Hydrozyklons in Form einer Fallstromkaskade ausgebildet. Diese Kaskade ist über ein geeignetes Zulaufrohr mit dem unteren Teil des Turmreaktors verbunden, der in Form einer ein- oder mehrstufigen Fallfilmzone mit Vorentspannung ausgebildet ist.

Diese Bauweise bringt verschiedene Vorteile mit sich. So kann der Produktablauf aus dem gesamten Turmreaktor durch gravimetrischen Fluss ohne Einsatz einer Pumpe sichergestellt werden. Weiterhin werden lange externe Druckleitungen für den Transport des Monomers in den Reaktor überflüssig. Weitere Vorteile betreffen die Tatsache, dass die Beheizung des oberen Reaktordeckels entfällt, was zu entsprechenden Kosteneinsparungen führt, sowie dass die Reaktions-Dampfbrüden partiell zur Erwärmung des Reaktionsproduktes im Hydrozyklon genutzt werden können. Ebenso herrscht im Druckreaktor ein gleichmäßiges Druckgefälle über den gesamten Reaktor. Dies führt dazu, dass die Wandmaterialstärke verringert werden kann.

5 Bevorzugt weist der Hydrozyklon einen Brüdenstutzen auf und ist im oberen Teil des Turmreaktors mit einem Wärmeaustauscher verbunden. Dadurch wird es ermöglicht, das Produkt in natürlichem oder erzwungenem Kreislauf über den Wärmetauscher in den Hydrozyklon zu führen.

10 In einer vorteilhaften Ausgestaltung weist der Wärmeaustauscher einen separaten Gaskamin auf, der in einen oberen Teil des Zyklons führt.

15 Bevorzugt weist die Kaskade mindestens zwei, besonders bevorzugt vier Reaktionstassen (Tassen) auf. Dabei kann in mindestens einem Kaskadenbereich ein Rühraggregat zur Unterstützung der Eingabe von Diol oder Additiven integriert sein. Alternativ kann das Additiv auch in ein Produktablaufrohr der vorletzten Tasse über eine Injektionslanze zugegeben werden, wodurch eine optimale Verteilung desselben in der Produktmasse gewährleistet ist.

20

25 Die Druckleitung ist bevorzugt als Doppelmantelleitung ausgebildet, die sich im Inneren der ersten Kopftasse als Heizwendel fortsetzt. Die Druckleitung kann dabei mit einer Volumenförderpumpe und statischen Mischelementen oder einer Mischpumpe ausgestattet sein.

30 Bevorzugt weist der Hydrozyklon einen Gaseintritt in seinem konischen Bereich auf.

35 In einer vorteilhaften Ausgestaltung besitzt eine der Kopftassen im Brüdenbereich ebenfalls einen Inertgaseintritt. Die Reaktionsgase und/oder Fremdgase werden bevorzugt von Reaktionszone zu Reaktionszone im Gleichstrom mittels abgetauchten Zuführungen durch

die Reaktionsflüssigkeit geleitet, wodurch ein Druckgefälle zwischen den Tassen erzeugt wird. Die Reaktionsmasse wird mittels eines ebenfalls getauchten Rohres der jeweils nächsten Tasse zentral zugeführt.

5

Bevorzugt weist die Vorentspannungszone zur Fallfilmzone ebenfalls die Form eines Hydrozyklons auf, der den Flash-Effekt unterstützt und für angemessene Trennung der Flüssig-/Gasphasen sorgt sowie eine weitere Druckabstufung erzeugt.

10

Die Zuführung des Produktes aus der Vorentspannungszone zur Fallfilmzone erfolgt durch geeignete Gestaltung des Ablaufes daraus im konzentrischen Außenbereich der Fallfilmzonen und das Produkt wird über Gassen im Rohrfeld gleichmäßig verteilt.

15

Ebenso ist es bevorzugt, dass die Fallfilmzone mindestens ein Rohrfeld aufweist. Jedem Rohr des Rohrfeldes ist dabei ein Einlaufzylinder zugeordnet, der eine gleichmäßige Benetzung der Rohrrinnenseite sicherstellt, wobei dieser mit überlappenden, nicht-axialen Schlitzten am Umfang ausgestattet ist, aufgrund des Schlitzdruckverlustes eine konstante Füllhöhe oberhalb der Rohrreihen erzeugt wird und einen Maximalüberlauf mit gezackter Krone besitzt, wobei die Schlitzte so ausgebildet sind, dass Viskositätsunterschiede nur vernachlässigbare Änderungen der Füllhöhe bewirken, wohl aber eine proportionale Änderung von Füllhöhe zu Flüssigkeitsdurchsatz.

20

25

30

Ebenso ist es bevorzugt, dass die Länge der Fallfilmrohre so bemessen ist, dass eine totale Benetzung erfolgt.

35

Bevorzugt wird der Durchmesser der Fallfilmrohre größer als die größte auftretende Reaktionsdampfblase

ausgewählt. Die Reaktionsbrüden sind dabei im Gleichstrom mit dem abwärts fließenden Produkt geführt.

Das Fallfilmrohrfeld kann vorzugsweise auch zur Wärmeübertragung genutzt werden.

Bevorzugt ist der gesamte Turmreaktor mit einem Mantel zur Beheizung mit organischen Heizmedien in Dampfform ausgerüstet.

Vorzugsweise weist der Turmreaktor als Zuführung ein mit speziellem Teller ausgeführtes Tellerbodenventil auf. Die Zuführung des Rohgemisches ist zentral im Kugelboden unterhalb des Wärmetauschers angeordnet. Dies bringt den Vorteil mit sich, dass der Teller des Bodenventils einen Prallplatteneffekt bewirkt, der eine gleichmäßige turbulente Verteilung des Rohgemisches mit dem Reaktionsgemisch ermöglicht.

Bevorzugt weist der Turmreaktor statische Mischelemente zur Verbesserung der Einmischung des Rohgemisches in das Reaktionsgemisch auf. Durch die vollständig oder teilweise Füllung der Wärmetauscherrohre wird die Einmischung des Rohgemisches in das Reaktionsgemisch verbessert. Dies hat zur Folge, dass durch den höheren Stoffaustausch die Reaktion beschleunigt werden kann und aufgrund des verbesserten Wärmeaustausches (geringere Wandtemperatur) das Reaktionsprodukt geschont wird.

Das im unteren Teil des außenliegenden Wärmetauschers eintretende Rohgemisch wird einer intensiven Einmischung in das flüssige Reaktionsgemisch unterzogen. Das Verhältnis von umlaufendem Reaktionsgemisch zum eingetragenen Rohgemisch liegt im Bereich von 100:1 bis 300:1, sodass eine zufriedenstellende Einmischung bereits durch die Verdünnung gewährleistet ist, wenn von einer 100%igen Mischung ausgegangen wird.



Besonders bevorzugt wird ein dreidimensionales, statistisches Mischelement eingesetzt, das eine Vielzahl von diagonalen Kreuzströmen bei gleichzeitig axialer Durchströmung erzeugt, bevor das Reaktionsgemisch in den Wärmetauscher eintritt. Somit können Probleme wie die Strähnenbildung des Rohgemisches im Reaktionsgemisch ausgeschlossen werden, sodass eine inhomogen einsetzende Reaktion im Wärmetauscher, die den Naturumlauf stören würde, behindert werden kann. Ebenso kann auf diese Weise eine Sedimentierung einer Rohstoffkomponente vermieden werden, die im Laufe der Zeit zu Prozessstörungen führen kann. Diese Probleme des mechanischen Einmischens können mittels marktgängigen Rührorganen oder Mischpumpen beseitigt werden, diese weisen jedoch den Nachteil auf, dass ein weiteres wartungsbedürftiges Element Bestandteil des Reaktors ist, das eine elektrische Leistung erfordert und damit die Wirtschaftlichkeit des Prozesses mindert. In diesem Zusammenhang hat sich der Einsatz eines dreidimensionalen statischen Mischelementes als besonders vorteilhaft erwiesen. Mit diesem kann eine radiale Verteilung von Reaktionsgemisch und Rohgemisch bei gleichzeitiger axialer Aufwärtsbewegung erfolgen, d.h. es erfolgt eine intensive Durchmischung der Komponenten und damit eine gleichmäßige Reaktion. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform besteht das dreidimensionale statische Mischelement aus kreuzweise zusammengefügt, gelochten Blechabschnitten, deren Neigung zur Achse so eingestellt wird, dass der Prall-Druckverlust nur wenige mmWWS/m beträgt. Das Verhältnis von axialer Höhe zu Wärmetauscher-Durchmesser beträgt dabei vorzugsweise zwischen 0,2:1 bis 0,5:1. Dieses Verhältnis ist wichtig, um den Naturumlauf so wenig wie möglich zu stören.

Für die Durchmischung können auch definierte Füllkörpertypen eingesetzt werden. Diese gewährleisten je-

doch häufig nur eine begrenzte, lokale axiale Durchmischung.

5 Eine weitere Variante der Durchmischung wird durch gefaltete Schichtpackungen realisiert, wie sie vielfach in Destillationskolonnen angewendet werden. Gerade im Hinblick auf die kreuzweise und diagonale Strömung, die axiale Leakageströmung sowie den geringen Druckverlust können hiermit ebenfalls gute Ergebnisse  
10 erzielt werden.

Vorzugsweise weist der Wärmeaustauscher zwei Bereiche, einen Produktraum und einen Heizraum, sowie eine Trennvorrichtung zur horizontalen Trennung dieser  
15 beiden Bereiche auf, wobei die Höhe der Trennvorrichtung mindestens 1D (D = Durchmesser der Wärmetauscherrohre ) beträgt und die getrennten Bereiche des Wärmetauschers einen gedrehten Versatz von 0 bis 1D aufweisen.

20 Bevorzugt weisen die einzelnen Wärmetauscherbereiche eine unterschiedliche Rohrteilung auf.

25 In einer vorteilhaften Weiterbildung weisen die Bründenräume adhäsionsmindernde Beschichtungen auf. Hierfür kommen beispielsweise adhäsionsmindernde Organo- und Anorganochemikalien als Beschichtungen im Dünnschichtverfahren (bis 10  $\mu\text{m}$ ) bei hoher Anwendungstemperatur von bis zu 350° C in Frage. Mit dieser Oberflächenbehandlung kann eine Verminderung der Verschmutzungsanfälligkeit der polymeren Reaktionsmassen  
30 erreicht werden.

35 In einer weiteren vorteilhaften Ausgestaltung sind sämtliche Wärmetauschflächen in den einzelnen Zonen für flüssige Wärmeträger zur prozessrelevanten Temperatur- und Wärmemengenverteilung ausgerüstet.

Mit dem erfindungsgemäßen Reaktor lässt sich ein Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von hochmolekularen Polyestern durchführen, basierend auf der Veresterung von Dicarbonsäuren und/oder Umesterung von Dicarbonsäureestern mit Diolen in Gegenwart von Katalysatoren unter simultaner Bildung eines Vorpolymers und dessen Polykondensation zu hochmolekularen Polyestern durchführen. Folgende Schritte kennzeichnen dabei den Verfahrensablauf:

a1) Eine Paste und/oder eine Aufschlämmung der Dicarbonsäuren und des Diols wird hergestellt, wobei ein Molverhältnis von Diol zu Dicarbonsäure von 0,8 bis 1,8 eingehalten wird. Gleichzeitig wird die Temperatur zwischen 20 und 90 °C und der Druck zwischen 0,1 und 1 bar gehalten.

a2) Alternativ zu a1) kann ein Dicarbonsäureester aufgeschmolzen und mit dem Diol in einem Molverhältnis von Diol zu Dicarbonsäureester von 1,2 bis 1,8 bei einer Temperatur von 145 bis 165° C gemischt werden.

b) Die Produkte aus a1) und/oder a2) werden kontinuierlich einem Turmreaktor zugeführt. Im Turmreaktor erfolgt dann kontinuierlich, simultan und unterbrechungslos die Veresterung bzw. Umesterung bis zur Vorkondensation, wobei folgende Reaktionsbedingungen eingehalten werden:

b1) Die Produkte aus a1) und/oder a2) werden einer Temperaturbehandlung bei 170 bis 270 °C und Drücken von 0,3 bis 3 bar unterzogen. Gleichzeitig wird eine Teilmenge des und/oder der Katalysator(en) zugeführt, während die Reaktionsdämpfe in situ aus dem Reaktionsgemisch entfernt wer-

den.

5           b2) Das aus b1) erhaltene Produkt wird kontinuierlich in eine Rohrstrecke überführt und der Druck wird dabei zwischen 1 und 10 bar, die Temperatur zwischen 200 und 280 °C gehalten. In diesem Reaktionsschritt werden gleichzeitig 0,03 bis 0,3 mol Diol zugeführt.

10           b3) Das Produkt aus b2) wird kontinuierlich in eine dritte Zone überführt, wobei ein reduzierter Druck von 0,1 bis 2 bar und eine Temperatur zwischen 230 bis 280 °C eingehalten wird. In diese dritte Stufe werden 0,02 bis 0,2 mol Diol und  
15           eine Teilmenge des und/oder der Katalysator(en) zugeführt.

20           b4) Das Produkt aus b3) wird einer weiteren Reaktion unterzogen, wobei der Druck zwischen 0,01 und 0,1 bar sowie die Temperatur zwischen 240 bis 280 °C gehalten wird.

25           b5) Das Reaktionsprodukt Wasser aus der Veresterung bzw. Methanol aus der Umesterung, die Nebenprodukte sowie überschüssiges Diol aus den Reaktionsschritten b1) und b3) bis b5) werden entfernt und das Diol nach Reinigung den einzelnen Prozessstufen wieder zugeführt.

30           c1) Das aus b4) erhaltene Vorpolymer wird in einem üblichen Polykondensationsapparat bei Temperaturen zwischen 240 und 290 °C sowie Drücken zwischen 0,0002 bis 0,003 bar kontinuierlich zum Polymer weiterverarbeitet.

35           c2) Alternativ zu c1) ist es auch möglich, das er-

haltene Vorpolymer einzufrieren, zu Pellets zu verarbeiten und einer Nachkondensation in fester Phase bei Temperaturen zwischen 160 und 230 °C unter Inertgas zu unterziehen.

5

10

Das neue Verfahren erlaubt den parallelen, unterbrechungslosen Ablauf der Um-/Veresterung sowie der Vor-kondensation von Dicarbonsäuren und deren Estern mit Diolen in einem einzigen Turmreaktor. Dadurch wird erstmals die mechanische und verfahrenstechnische Integration mehrerer Prozessstufen für die Polyester-synthese ermöglicht.

15

20

25

30

Bevorzugt werden die in der Stufe b1) entstandenen gasförmigen Nebenprodukte und das überschüssige Diol mittels eines Hydrozyklons im „statu nascendi“ abgetrennt. Der schnellen Abtrennung von leichter siedenden Reaktionsgasen kommt eine hohe Bedeutung zu in Hinsicht auf die Minimalisierung der Bildung von Nebenprodukten durch Auto- und Säurekatalyse. Der Gehalt an Nebenprodukten in der Reaktionsmasse wird aufgrund der Partialdrücke dieser Produkte vom anliegenden Reaktionsdruck und den vorhandenen statischen Produkthöhen bestimmt: Je höher der Gesamtdruck, um so höher die Nebenproduktbildung. Die Ausbildung als Hydrozyklon mit außen liegendem Wärmetauscher ist deshalb auf Grund der sich einstellenden Thermo-syphon-Umwälzung entscheidend für eine kurze Verweilzeit der Nebenprodukte in der Reaktionsmasse bei ansteigender statischer Produkthöhe und weil für eine sofortige effektive Entgasung im Hydrozyklon und im Wärmetauscher gesorgt ist.

35

Bei der Durchführung einer Veresterung wird in Schritt b1) bevorzugt eine Temperatur zwischen 200 und 270 °C sowie ein Druck zwischen 0,3 und 3 bar

eingehalten. Wird dagegen eine Umesterung durchgeführt, so wird Schritt b1) bei einer Temperatur zwischen 170 und 200 °C sowie bei einem Druck zwischen 0,3 bis 1 bar durchgeführt.

5

Im Schritt b2) wird bei Durchführung einer Veresterung der Druck bevorzugt zwischen 2 und 6 bar die Verweilzeit zwischen 1 und 5 min sowie die Temperatur bevorzugt zwischen 220 und 280 °C und besonders bevorzugt zwischen 230 bis 250 °C gehalten. Wird dagegen eine Umesterung durchgeführt, so wird der Druck in der Stufe b2) bevorzugt im Bereich zwischen 2 und 5 bar, die Verweilzeit zwischen 1 und 4 min sowie die Temperatur im Bereich zwischen 200 und 240 °C, besonders bevorzugt zwischen 210 bis 230 °C gehalten.

10

15

In einer vorteilhaften Weiterbildung des Verfahrens wird in der Stufe b3) das aus der Stufe b2) kontinuierlich zugeführte Reaktionsprodukt über eine Fallstromkaskade geführt, wobei sich ein um 20 bis 60 mbar fallender Druck und eine um 5 bis 20 °C steigende Temperatur je Schale einstellt. Bei der Veresterung entsteht dabei ein Vorkondensat mit 5 bis 20 Wiederholungseinheiten bei einem Umsatz zwischen 97 und 99,5 %. Bei der Umesterung liegt der Umsatz dagegen zwischen 98,5 und 99,8 %.

20

25

Bevorzugt wird zum normalen Prozessgas zusätzlich ein trockenes Inertgas und/oder überhitztes Prozessgas in mindestens die erste Schale unter die Reaktionsmassenoberflächen geführt. Hierdurch wird die Abtrennung der Nebenprodukte durch "Schleppeffekt", d.h. Sättigung der Gase, unterstützt. Gleichzeitig wird die innere Durchmischung der Reaktionsmasse begünstigt.

30

35

Die Verweilzeit in den einzelnen Schalen liegt bevor-

zugt in einem Bereich zwischen 5 und 15 min.

In einer weiteren vorteilhaften Weiterbildung des Verfahrens erfolgt die Produktzufuhr in den Schalen zentral. Dabei läuft das Produkt am Außenrand der Schalen gleichmäßig verteilt über die Außenwand ab, welches der beschleunigten Entgasung dient, und wird anschließend wieder zentral zusammengeführt.

Der Schritt b4) ist als Fallfilmzone mit Vorentspannung ausgebildet und wird bevorzugt bei einer Temperatur zwischen 245 und 270 °C und einer Verweilzeit zwischen 4 und 30 min, sowie einem Druck zwischen 0,01 und 0,05 bar durchgeführt. Dabei entsteht ein Vorkondensat mit 10 bis 40 Wiederholungseinheiten bei einem Umsatz von 99,8 %.

Das Reaktionsprodukt wird nach Verlassen einer oder mehrerer Fallfilmzone(n) bevorzugt durch einen beheizten Konus zusammengeführt, wobei in seinem zentralen Bereich mittels Spoiler eine Gas-Flüssigtrennung vorgenommen wird.

Bevorzugt setzt man als Diol 1,4-Butandiol, Ethandiol oder Propandiol ein. Auch für Cyclohexandimethanol ist das Verfahren geeignet. Als Dicarbonsäure kommt bevorzugt Terephthalsäure zum Einsatz. Bei der Umesterung wird als Dicarbonsäureester bevorzugt Dimethylterephthalat (DMT) verwendet. Als Katalysatoren kommen bevorzugt die bekannten Zinn-, Antimon-, Germanium-, Mangan-, Calcium- und/oder Titanmetalle etc., insbesondere als deren organische Verbindungen, zum Einsatz. Die Katalysatoren können auch in einer porösen Trägersubstanz untergebracht sein um eine gezielte Wirkung zu entfalten.

Anhand der folgenden Figuren und des Beispiels soll der erfindungsgemäße Gegenstand näher erläutert werden, ohne diesen auf diese Ausführungen einzuschränken.

5

Fig. 1 zeigt eine erste Variante eines erfindungsgemäßen Turmreaktors,

10

Fig. 2 zeigt eine zweite Variante eines erfindungsgemäßen Turmreaktors,

Fig. 3 zeigt eine Reaktionstasse mit Schaumbremse 13 und Dampf-Flüssigkeitstrennung,

15

Fig. 4 zeigt verschiedene Ausführungsformen der Rohre des Rohrfelds,

Fig. 5 zeigt verschiedene Ausführungsformen der zylindrischen Einlaufrohre,

20

Fig. 6 zeigt eine Ausführungsform des Ablaufs der zweiten Filmreaktionszone, und

25

Fig. 7 zeigt eine Ausführungsform der Rohrböden in Form einer Kalotte.

30

Fig. 1 zeigt den schematischen Aufbau eines Turmreaktors. Eine Aufschlammung der Dicarbonsäure mit dem Diol oder der geschmolzene Dicarbonsäureester und das Diol werden im unteren Bereich eines am Turmreaktor hängenden Wärmetauschers 5 unter Druck in die Reaktionsmasse eingespritzt, wobei es durch geeignete Ausführung des Einspritzstutzens 3 zu einer optimalen Durchmischung mit dem im Unterteil befindlichen, siedenden Reaktionsprodukt kommt. Hier kann auch ein Katalysator, der für einige Polyesterreaktionen vor-

35



teilhaft ist, eingespeist werden. Der Wärmetauscher sorgt für die Aufwärmung des Gemisches auf Reaktions- siedetemperatur. Das siedende Reaktionsgemisch ge-  
5 langt über eine kurze Verbindungsleitung, die tangen- tial in einen Hydrozyklon 2 mündet zur weiteren Reak- tion. Zur schnellen Reaktionsgasabfuhr aus der Reak- tionsmasse wird der Hauptteil dieser Gase über eine gesonderte Leitung, einen Dampfkamin 6, aus dem Wär- metauscher in den Gasraum des Zyklones geleitet.

10 Im Hydrozyklon 2 findet eine weitere Entgasung bei Fortsetzung der Reaktion statt. Das reagierte Produkt gelangt über eine kurze Verbindungsleitung am Fuß des Zyklons in den Wärmetauscher 5 zurück, so dass ein  
15 natürlicher Umlauf entsteht. Das gesamte Reaktionsgas wird oberhalb der Reaktionsmasse aus dem Dampfraum des Hydrozyklons 2 abgeführt.

Bei besonders empfindlichen Produkten, wie z.B. bei  
20 der Herstellung von PBT, entsteht durch Zyklisierung von Butandiol das unerwünschte Tetrahydrofuran (THF). Die Bildung wird durch Präsenz von Wasser, das bei- spielsweise bei der Veresterung entsteht, verstärkt. Vorteilhaft kann in diesem Falle im unteren Bereich  
25 des Zyklones ein vorgewärmtes, ungesättigtes Schlepp- gas oder überhitzter Prozessbrüden eingeleitet wer- den, wodurch die Entfernung von, insbesondere Wasser, Methanol, Acetaldehyd oder Tetrahydrofuran aus der Reaktionsmasse beschleunigt wird.

30 Der Reaktor weist eine Druckleitung für das Produkt auf, in die das Diol über statische Mischelemente mit der Reaktionsmasse innig vermischt wird. Je nach Pro- dukt kann hier ein Druck von bis zu 10 bar über ein  
35 Druckhalteventil eingestellt worden. Alternativ kann die Durchmischung und der Druck auch durch eine spe-

zielle Mischpumpe erzeugt werden.

Durch die Einbringung des Diols unter Druck wird eine spontane Umsetzung mit den Carboxyl- oder Methoxygruppen eingeleitet, die im Zeitbereich von 1 bis 5 Minuten abläuft und nach Entspannung auf atmosphärischen bzw. unteratmosphärischen Druck beendet ist. Die Reaktionszeit wird dadurch eingestellt, dass ein Teil der Druckleitung in Form einer Heizwendel in der obersten Reaktionstasse des Turmreaktors angeordnet ist. Der Doppelmantel sorgt dafür, dass die durch Entspannung abgekühlte Reaktionsmasse wieder auf Reaktionstemperatur gebracht wird.

Die entspannte Reaktionsmasse wird nun durch eine Fallstromkaskade 7 geleitet, die aus mindestens 2 vorzugsweise 4 bis 5 mit Heizwendeln bestückten Reaktionsschalen besteht, in die das Produkt zentrisch und unter der Oberfläche abgetaucht einläuft. Das Reaktionsgas wird hingegen getrennt aus der jeweils darüberliegenden Schale, mittels ebenfalls abgetauchten Rohren durch die Reaktionsmasse geleitet. Hieraus ergibt sich ein Differenzdruck, der sich vorzugsweise als Druckerniedrigung von Schale zu Schale von oben nach unten auswirkt.

Das Produkt aus der zweiten bis x-ten Schale läuft jeweils an der äußeren Wandung, die als zusätzliche Ausdampffläche wirkt, jeder Schale in einen konisch geformten Sammler, dessen Ablauf sich zentrisch am tiefsten Punkt des Konus befindet. Im Sammler befinden sich auch die Tauchrohre, die das Reaktionsgas in die nächste Schale einleiten. Die Schalen werden vorzugsweise für eine Verweilzeit von 5 bis 10 min ausgelegt, um den erwünschten Reaktionsfortschritt zu erzielen. Zur Steuerung der Reaktionstemperatur, vor-

zugsweise einer sanften Erhöhung um 2 bis 10 °C je Schale, ist jede Schale mit Heizwendeln ausgestattet.

5 Aus der Anordnung ergibt sich, dass das Reaktionsgas im Gleichstrom mit dem Produktfluss geführt wird, wobei das Gas durch die Reaktionsmasse perlt und dort einerseits für eine optimale Durchmischung sorgt, andererseits wegen des Druckabfalls bei gleichzeitiger Temperaturerhöhung seine Sättigungsgrenze nicht erreicht und dadurch aufnahmefähig bleibt für sich neubildendes Reaktionsgas (Schleppeffekt). Ein weiterer wichtiger Effekt der beschriebenen Fallstromkaskade ist, dass die anfänglich noch vorhandenen niedrigsiedenden kurzkettigen Oligomere des Produkts mit dem Reaktionsgas in die Reaktionsmasse zurückgeführt werden und dort weiter an der Reaktion teilnehmen. Weiter fördert die Blasenbildung durch das Einleiten des Gases in die Reaktionsmasse, durch zusätzliche Oberflächenbildung und Kontakt mit dem gasförmigen Diol die Geschwindigkeit der Reaktion.

25 Dieses ist beispielsweise bei Rührkaskaden nicht gegeben und verringert damit die Ausbeute und verursacht Störungen in den nachfolgenden Kondensatoren und Vakuumeinrichtungen.

30 Sofern zur Einmischung von zusätzlichen Additiven oder Diol erforderlich, kann in der letzten Schale ein schräg angestellter Rührer 10 angeordnet werden, der die Dampfblasendurchmischung unterstützt.

35 Die Reaktionsmasse wird im Weiteren durch eine geeignete Zuführung zur erneuten Entspannung in einer hydrozyklonähnlich ausgebildeten Anordnung gebracht, die wie die vorherigen Schalen mit Heizwendeln zur Temperaturnachführung ausgestattet ist. Die Gas-/Flüssig-

trennung erfolgt an der Oberfläche, wobei durch geeignete Schikanen sichergestellt ist, dass die Reaktionsmasse über den gezackten Außenrand der Schale gleichmäßig abläuft, unbeeinflusst von sich bildenden Reaktionsgasblasen. Die an der Peripherie ablaufende Reaktionsmasse wird auf einem Rohrboden - ebenfalls auf dessen Peripherie - aufgefangen und verteilt sich unter Zuhilfenahme von sogen. "Gassen" gleichmäßig auf dem Boden.

Der Rohrboden ist Teil eines Gerad-Rohrbündels 9, das gleichzeitig der Filmbildung an den inneren Rohrflächen und dem Wärmetausch dient. Jedem Rohr im Bündel ist ein Einlaufzylinder 11 (vgl. Fig. 5) zugeordnet. Dieser ist mit einer Reihe nichtaxialer, überlappenden Schlitzte mit einer besonders abgeglichenen Geometrie an seiner Peripherie ausgeführt. Die Geometrie ist so festgelegt, dass

- ein Mindestniveau für alle Rohre zur gleichmäßigen Flüssigkeitsverteilung eingehalten wird,
- für ein bestimmtes Viskositätsspektrum nur geringe Niveaudifferenzen auftreten,
- Durchsatzänderungen eine proportionale Niveauänderung bewirken und die innere Rohrfläche über die gesamte Rohrlänge gleichmäßig benetzt wird,
- die obere Kante der Einlaufzylinder 11 als Notüberlauf dient und mit einer gezackten Krone ausgerüstet ist.

Der Rohrdurchmesser wird so gewählt, dass er größer als die größtmöglich entstehende Reaktionsgasblase ist. Der Reaktionsdampf wird im Gleichstrom mit dem

herablaufenden Produktfilm geführt. Das Verhältnis Rohrlänge zu Rohrdurchmesser soll zwischen 10 und 25 liegen und die Oberfläche der Fallfilmrohre muss der Benetzbarkeit des Produktes angepasst sein. Das Produkt tritt als Film und/oder Strähnen an der Unterseite der Fallfilmrohre aus, wird durch konische Sammlerbleche, die den Gasstrom hindurchlassen, zusammengeführt und einer zweiten Fallfilmreaktionszone an der Peripherie zugeführt. Diese ist prinzipiell gleich gestaltet wie die erste Zone, berücksichtigt aber die erhöhten Viskositäten durch entsprechende Maßnahmen an den Einlaufzylindern 11, Verteilung der Rohre und Länge des Moduls.

Unterhalb des Moduls befindet sich eine Vorrichtung zur Zusammenführung der Schmelze, die im Zentrum ein Zentralrohr für die Durchführung der Reaktionsgase und das Produkt enthält. Das an der Vorrichtung vorzugsweise an der Wandung, ablaufende Produkt wird durch eine Spoilereinrichtung 12 (vgl. Fig. 6) vom Gasstrom getrennt, der umgelenkt und im Gasraum des integrierten Vorpolymersammlers abgeführt wird. Das gesammelte Vorpolymer wird nach einer Beruhigungs- und Nachreaktionszeit von 5 bis 15 Minuten am Reaktorboden aus dem Sammler ausgetragen und kann nun einer Weiterbehandlung, z.B. einer Granulierung mit nachfolgender Festphasennachkondensation oder einer Schmelzphasennachkondensation unterzogen werden.

Für bestimmte Produkte ist die Möglichkeit vorgesehen einen Teilstrom des Vorpolymers in das untere Fallfilmmodul zurückzuführen und mit dem Vorprodukt aus dem oberen Fallfilmmodul zu mischen, so dass auf einfache Weise die Reaktionszeit vorteilhaft verlängert werden kann.

Die Außenhülle des Reaktors ist mit einem Heizmantel ausgestattet der vorzugsweise für die Beheizung als aktive Isolation, mit einem synthetischen Wärmeträgerdampf vorgesehen ist. Das für die Reaktion erforderliche Temperaturprofil wird mit Hilfe der inneren Heizflächen zonenweise im Wesentlichen mit einem flüssigen Wärmeträgeröl erzeugt. Die Reaktionsgase aus den verschiedenen Zonen werden durch übliche Einrichtungen wie Kondensatoren, Kolonnen und Vakuumsystemen abgeführt, wobei im Wesentlichen das Diol mit geringen Oligomeranteilen in den Prozess zurückgeführt wird.

Fig. 2 zeigt eine weitere Variante des Turmreaktors, die die wesentlichen Elemente wie in Fig. 1 aufweist.

Allerdings wird bei dieser Variante des Turmreaktors anstelle des Druckhalteventils und der statischen Mischelemente eine spezielle Mischpumpe verwendet. Ebenso wird bei dieser Variante auf die Verwendung eines schräg angestellten Rührers zur Einmischung zusätzlicher Additive und Diole verzichtet.

Fig. 3 zeigt eine Ausführungsform der Reaktionstasse mit Schaumbremsen und Dampf-Flüssigkeitstrennung. Die hier dargestellte Reaktionstasse weist eine Schaumbremse 13 sowie einen einstellbaren, gezackten Überlauf 14 auf. Die Flüssigkeit wird durch die Reaktionsgase geführt und kann über den zentralen Flüssigkeitsablauf (Tauchrohr) 15, das der Differenzdruckzeugung dient, ablaufen. Gleichzeitig weist die Reaktionstasse eine verschließbare Drainageöffnung 16 auf, die aus einem Bohrungsloch mit konischer Ausdrehung besteht, in die ein konischer Verschluss mit zusätzlichem temperaturbeständigem Dichtelement einge-

führt ist. Die Betätigung erfolgt von außen mit Hilfe einer zweifach vakuumabgedichteten Stange 17. Weiterhin weisen die Reaktionstassen Heizrohre 18 auf. Das

5 Verhältnis  $\frac{\Delta H}{\Delta h}$  liegt vorzugsweise zwischen 2 und 10, die Flussgeschwindigkeit W beträgt zwischen 1 und 5 m/s und W1 zwischen 0,05 und 0,3 m/s.

10 Fig. 4 zeigt die Verteilung der Schmelze auf den Verteilerböden von der Peripherie her mit Hilfe von Gasen 19 im Rohrfeld 20, die eine Verteilungsabweichung von maximal 30 % sicherstellen, d. h. die Durchsatzdifferenz zwischen zwei Rohren mit maximalen Abstand ist nicht höher als 30 %. Für die Ausbildung der Gasen sind drei unterschiedliche Ausführungsvarianten dargestellt.

20 Fig. 5 zeigt verschiedene Ausführungsformen der zylindrischen Einlaufrohre 11 für die filmerzeugenden Rohre zur Erzielung eines optimalen Filmablaufs. Die Zackenwinkel des Überlaufs, können dabei zwischen 45 und 90 °C und die Höhe der Zacken zwischen 5 und 20 mm betragen. Das Verhältnis des Abstands zwischen den Bohrungen s zum Durchmesser d einer

25

Bohrung  $V = \frac{s}{d}$  beträgt zwischen 1,5 und 2,5.

30 Je nach Ablauf der chemischen Reaktion und der sich ergebenden physikalischen Werte wird durch geeignete Differentialgleichung die Spalt-/Lochgeometrie bestimmt, wobei eine Mindest-Niveauhöhe, die zur optimalen Verteilung erforderlich ist, eingehalten wird.

35 Fig. 6 zeigt eine Ausführungsform des Ablaufs der zweiten Filmreaktionszone in Form eines Spoilers 21.

Das Produkt aus dieser Zone hat bereits eine Schmelzviskosität, die film- und faserbildende Eigenschaften aufweist. Der Austritt einer solchen Schmelze aus einem Rohr kann dann bereits die Form eines elastischen Schlauches annehmen. Bei Durchtritt eines Gases, in diesem Falle dem Reaktionsgas, besteht die Gefahr, dass dieser Filmschlauch aufgerissen wird und flächige Teile desselben mit dem Gasstrom in nachgeschaltete Kondensations- und Vakuumsysteme gelangen. Dies würde zu unangenehmen Betriebsstörungen und Verlusten führen. Erfindungsgemäß wurde dieses Problem durch Bündelung des Polymerstromes, welcher dann nur noch in Strängen durch das Rohr abfließt, bei gleichzeitiger Freigabe von Gasdurchtrittsflächen mit Hilfe des Spoilers 21 gelöst.

Fig. 7 zeigt eine Ausführungsvariante der Rohrböden in Form einer Kalotte. Zur Unterstützung der gleichmäßigen Versorgung der Peripherierohre und der folgenden Rohre des Rohrspiegels bis zu den zentralen Rohren können die Rohrböden in Form einer Kalotte ausgebildet sein, durch die eine gezielte Höhendifferenz des Flüssigkeitsniveaus erzeugt wird. Hierdurch wird die durch Massendifferenz und Druckverlust der Masse auf dem Boden entstehende Verteilungsungleichmäßigkeit aufgehoben und die gleichmäßige Beschickung aller Rohre auf dem Boden erreicht.  $\Delta H$  entspricht hierbei der natürlichen Niveauabnahme bei der Strömung von außen, also von der Reaktorwand 22, nach innen.



### Beispiel

- 5 1. Eine auf 20-90 °C temperierte Paste aus den Reaktanten PTA und Diol oder das flüssige Carboxyester und Diol mit einer Temperatur von 150 °C bei Molverhältnissen zwischen 0,8 und 1,8 werden in eine erste Kammer injiziert mit der existierenden Monomer/Vorpolymerisat-Reaktionsmasse im Wärmetauscher mit aus dem Hydrozyklon rezirkulierten Produkt und mindestens einem Katalysator intensiv vermischt.
- 10 2. Entgasung durch Entfernung der Nebenprodukte in einer Größenordnung zwischen 30 und 90% vorzugsweise 40 und 60% "in situ" während des Durchganges durch den Wärmeaustauscher, der die Reaktionsdämpfe in den Hydrozyklon führt über einen 'Schornstein'-Kanal (Gas/Flüssigkeit-Trennung).
- 15 3. Die Reaktionsmasse wird weiter entgast in einen verbundenen Hydrozyklon bei Drücken zwischen 500 bis 3000 hPa.
- 20 4. Einspritzen eines Trägergases am Boden des Hydrozyklons für eine weiter verbesserte Entfernung von Nebenprodukten. Als Trägergas kann jedes inerte Medium oder eines der gereinigten gasförmigen Nebenprodukte (überhitzt) eingesetzt werden.
- 25 5. Überführen der Reaktionsmasse durch ein unter Druck stehendes Rohr und gleichzeitiges Zufügen von Teilen des Diols zu der Masse in Mengen zwischen 0,03 bis 0,5 mol/mol Säure bzw. Dimethylester, vorzugsweise zwischen 0,1 und 0,3 mol/mol Säure bzw. Dimethylester, um eine sofortige Reduktion der Carboxylgruppen oder einen Austausch von Ester-Endgruppen zwi-
- 30
- 35

schen 20-80%, vorzugsweise 40-60% der im Hydrozyklon vorhandenen Säure oder Ester-Endgruppen zu erzielen.

5 6. Überführung der Reaktionsmasse in eine erste Schale um die zuvor gebildeten Nebenprodukte zu entfernen und die Reaktionsmasse mittels des Heizmantels des unter Druck stehenden Rohrs in dem Behälter wieder aufzuheizen.

10 7. Das Produkt wird durch mindestens zwei oder eine Mehrzahl von dampfgerührten integrierten Schalen mit einer Verweilzeit zwischen 5 und 15 min geführt, wobei die Temperatur stetig in Schritten von 1 bis 20°C erhöht und der Druck stetig um 5 bis 50 hPa pro Schale verringert wird. Die durch Fortsetzung der Reaktion erzeugten Dämpfe sind in einem nichtgesättigten gasförmigen Zustand und werden unterhalb der Flüssigkeitsoberfläche der folgenden Schale eingeführt, während das Produkt flüssigkeitsdicht in den folgenden Behälter einfließt. Die Dämpfe fördern das Entfernen der Reaktionsseitenprodukte durch intensive Vermischung mit dem Primärprodukt. Zusätzlich kann getrocknetes Inertgas oder Prozessgas in die erste Schale eingelassen werden, um weiter den Reaktionsfortschritt durch Sättigung von Dampf und Gas zu verbessern. Der erhältliche Reaktionsfortschritt liegt zwischen 10 und 40 % für die simultanen Reaktionen zwischen Carboxyl und Hydroxylgruppen ebenso wie Esterendgruppen.

30 8. Das Produkt wird in einen weiteren Flashbehälter überführt, in dem ein um 1/5 bis 1/50 geringerer Druck als im letzten dampfgerührten Behälter herrscht und die Reaktionstemperatur wird um 2 bis 20 °C erhöht. Die resultierenden Polyester besitzen eine Kettenlänge von 5-20, vorzugsweise zwischen 10 und 15

35

Wiederholeinheiten bei einem Umsatz von mehr als 99,5%.

5 9. Fließenlassen des Polyesters durch mindestens ein hoch oberflächenaktives Rohrfeld, in dem jede Produktteilmenge gleichmäßig der Temperatur und Oberfläche ausgesetzt wird, woraus ein Vorpolymer resultiert, das vorzugsweise zwischen 20 und 35 Wiederholeinheiten und einem Umsatz von 99,8% aufweist. Die  
10 überhitzten Reaktionsgase werden im Gleichstrom mit den Polymerfilmen nach unten geführt und absorbieren jedes neu auftretende gasförmige Nebenprodukt der Polymerfilme. Diese Anordnung ermöglicht eine Durchführung des Verfahrens zu den obigen Bedingungen in einem  
15 Zeitraum zwischen 5 und 30, vorzugsweise 8 und 16 min.

20 10. Zum Ausgleich der molekularen Verteilung verweilt das Produkt zwischen 2 und 10 min im System.

25 11. Das Polymer wird in einen Polykondensationsreaktor überführt, in dem ein PG von 80-150 erreicht wird. Ein geeigneter Reaktor wird beispielsweise in der US 5,779,986 und der EP 0 719 582 beschrieben.

30 12. Alternativ kann das nach 2 bis 10 min abgepumpte Produkt zu einem Granulat verarbeitet werden, das dann weiter im festen Zustand wärmebehandelt werden kann, um ein Polymer mit einem PG von 90- 200 zu erhalten.

35 Sowohl Polymere hergestellt nach Punkt 1-11 als auch Punkt 1-10 und Punkt 12 sind hervorragend geeignet für faserbildende Prozesse, als Harz für Flaschenanwendungen, insbesondere für "stille Wässer" sowie für die filmbildende und technische Kunststoffanwendung.

Sie fallen u.a. auf durch einen um bis zu 2,5 Punkte verbesserten Gelbgrad gemessen gemäß CIELAB( $b^*$ -Wert) und in einem bis zu 5 Punkte verbesserten Weißgrad ( $L^*$ -Wert).

5

Diese Analysen deuten u.a. darauf hin, dass es sich gegenüber den in bisher üblichen Verfahren und Aus-rüstungen hergestellten Polymeren um Polyester von hoher Reinheit handelt.

10

Die erfindungsgemäße Vorrichtung stellt deshalb gegenüber dem Stand der Technik ein neues und in seinen Merkmalen fortschrittliches Konzept dar.

15

### Zusammenfassung

Die Erfindung betrifft einen Turmreaktor sowie dessen  
Verwendung zur Herstellung hochmolekularer Polyester  
5 wie z.B. Polyethylenterphthalat (PET), Polybutylente-  
rephthalat (PBT), Polynaphthalentherephthalat (PEN),  
Polytrimethylenterephthalat (PTT) und/oder Polyester  
anderer Dicarbonsäuren und Diole einschließlich ihrer  
Copolymere. Dabei handelt es sich um einen einstufigen  
10 Turmreaktor.

10/573937

1  
1AP20 Rec'd PCT/PTO 30 MAR 2006

INVENTA-FISCHER GmbH & Co. KG

049PCT 1554

# Patentansprüche

5

1. Turmreaktor umfassend Reaktionszonen für die  
gleichzeitige Veresterung und/oder Umesterung  
sowie Vorkondensation, wobei die einzelnen Reak-  
tionszonen miteinander verbunden und in dem  
Turmreaktor vereinigt sind,

10

d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t ,

dass der mindestens eine Turmreaktor wie folgt  
aufgebaut ist:

15

- Im oberen Drittel ist der Turmreaktor in  
Form eines Hydrozyklons (2) mit anhängendem  
Wärmetauscher (5) ausgebildet und weist ei-  
ne Zuführung (3) für die Paste, Aufschläm-  
mung und/oder flüssiges Rohstoffgemisch  
auf,
- der Bereich des Turmreaktors unterhalb des  
Hydrozyklons (2) ist in Form einer Fall-  
stromkaskade (7) ausgebildet;
- die Kaskade (7) steht über eine Leitung mit  
dem unteren Teil des Turmreaktors in Ver-  
bindung der in Form einer ein- oder mehr-  
stufigen Fallfilmzone (9) mit Vorentspan-  
nung (8) ausgebildet ist.

20

25

- 5           2.    Turmreaktor nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Hydrozyklon (2) einen Bründenstutzen aufweist und mit einem Wärmeaustauscher (5) verbunden ist, so dass das Produkt im natürlichen oder erzwungenen Kreislauf über den Wärmeaustauscher (5) in den Hydrozyklon (2) geführt werden kann.
- 10           3.    Turmreaktor nach mindestens einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass der Wärmeaustauscher (5) einen separaten Gaskamin (6) aufweist, der in einen oberen Teil des Zyklons (2) führt.
- 15           4.    Turmreaktor nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Kaskade (7) mindestens zwei Tassen, bevorzugt vier Reaktionstassen aufweist.
- 20           5.    Turmreaktor nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass in mindestens einem Kaskadenbereich ein Rühraggregat (10) zur Einmischung von Additiven integriert ist.
6.    Turmreaktor nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass die vorletzte Kaskade ein Ablaufrohr aufweist, an dem eine Injektionslanze zur Zuführung von Additiven angeordnet ist.
- 25           7.    Turmreaktor nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Druckleitung (4) als Doppelmantelleitung ausgebildet ist, die sich im Inneren der ersten Kopfkaskade als Heizwendel fortsetzt.
- 30           8.    Turmreaktor nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Druckleitung (4) mit einem Volumenförderer und stativ-

schen Mischelementen oder einer Mischpumpe ausgestattet ist.

- 5 9. Turmreaktor nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass der Hydrozyklon einen Gaseintritt im Konusbereich besitzt.
- 10 10. Turmreaktor nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass eine der Reaktionstassen (7) im Brüdenbereich einen Internert-Gaseintritt besitzt.
11. Turmreaktor nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass die Vor-entspannungszone (8) zum Fallfilmteil die Form eines Hydrozyklons hat.
- 15 12. Turmreaktor nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass die Vor-entspannungszone mit mindestens einer weiteren Druckreduzierkammer ausgestattet ist.
- 20 13. Turmreaktor nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass die mindestens eine Fallfilmzone (9) ein Rohrfeld aufweist.
- 25 14. Turmreaktor nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass jedem Rohr der Rohrfelder ein Einlaufzylinder (11) zugeordnet ist, der eine gleichmäßige Benetzung der Rohrrinnenseiten sicherstellt, wobei dieser
  - mit überlappenden, nicht-axialen Schlitzten am Umfang ausgestattet ist,



- aufgrund des Schlitzdruckverlustes eine konstante Füllhöhe oberhalb der Rohrreihen erzeugt wird
- und einen Maximalüberlauf mit gezackter Krone besitzt,
- die Schlitzte so ausgebildet sind, dass Viskositätsunterschiede keine Änderung der Füllhöhe bewirken, wohl aber eine proportionale Änderung von Füllhöhe zu Flüssigkeitsdurchsatz.

15. Turmreaktor nach mindestens einem der Ansprüche 13 oder 14, dadurch gekennzeichnet, dass das Rohrfeld Gassen zur Verteilung der Schmelze aufweist.

16. Turmreaktor nach mindestens einem der Ansprüche 13 bis 15, dadurch gekennzeichnet, dass die Rohre eine kaltgewalzte, gezogene Oberfläche „m“ nach EN ISO 1127 mit einer Rauhtiefe  $R_a = 0,4$  bis  $0,6$  bzw.  $R_t = 4$  bis  $6 \mu\text{m}$  aufweisen.

17. Turmreaktor nach mindestens einem der Ansprüche 13 bis 16, dadurch gekennzeichnet, dass die Rohrböden (9) in Form einer Kalotte ausgebildet sind.

18. Turmreaktor nach mindestens einem der Ansprüche 13 bis 17, dadurch gekennzeichnet, dass die Länge der Rohre der Fallfilmzone so bemessen ist und die inneren Oberflächen eine Struktur aufweisen, dass eine totale Benetzung in Abhängigkeit der Produktviskosität erfolgt ( $L:D \geq 10 \leq 25$ ).

- 5      19. Turmreaktor nach mindestens einem der Ansprüche 13 bis 18, dadurch gekennzeichnet, dass der Durchmesser der Rohre der Fallfilmzone größer als die größte auftretende Reaktionsdampfblase gewählt wird und dass die Reaktionsbrüden im Gleichstrom mit dem abwärtsfließenden Produkt geführt werden.
- 10      20. Turmreaktor nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 19, dadurch gekennzeichnet, dass der Turmreaktor abgetauchte Zuführungen für die Reaktionsgase und/oder Fremdgas von Reaktionstasse zu Reaktionstasse zur Durchleitung im Gleichstrom durch die Reaktionsflüssigkeit aufweist, wobei ein Druckgefälle zwischen jeder Tasse entsteht.
- 15      21. Turmreaktor nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 20, dadurch gekennzeichnet, dass der gesamte Turmreaktor mit einem Mantel zur Beheizung mit organischem Heizmedium in Dampfform ausgerüstet ist.
- 20      22. Turmreaktor nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 21, dadurch gekennzeichnet, dass alle Wärmetauschflächen in den einzelnen Zonen für flüssigen Wärmeträger zur prozessrelevanten Temperatur- und Wärmemengenverteilung ausgerüstet sind.
- 25      23. Turmreaktor nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 22, dadurch gekennzeichnet, dass der Turmreaktor ein Teller-Bodenventil (3) mit strömungsweisender Ausformung aufweist, mit dem die Zuführung der Rohstoffe zentral von unten erfolgt.
- 30      24. Turmreaktor nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 23, dadurch gekennzeichnet, dass der Wärmetauscher (5) statische Mischelemente zur ver-

besserten Einmischung des Rohgemisches in das Reaktionsgemisch aufweist.

25. Turmreaktor nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche,

5

dadurch gekennzeichnet, dass der Wärmetauscher (5) ein dreidimensionales statisches Mischelement zur Erzeugung diagonalen Kreuzströme bei gleichzeitiger axialer Durchströmung aufweist.

26. Turmreaktor nach Anspruch 25,

10

dadurch gekennzeichnet, dass das dreidimensionale statische Mischelement kreuzweise und diagonal ausgeführte Blechabschnitte mit Trag- und Haltegestellen in Strömungsrichtung aufweist.

27. Turmreaktor nach Anspruch 26,

15

dadurch gekennzeichnet, dass die Blechabschnitte gelocht, wellenartig und/oder gefaltet, d.h. plissiert, sind.

28. Turmreaktor nach mindestens einem der Ansprüche

20

1 bis 27, dadurch gekennzeichnet, dass der Wärmeaustauscher (5) einen Heizraum und einen Produktraum sowie mindestens eine Trennvorrichtung zur horizontalen Trennung von Heizraum und Produktraum aufweist, wobei die Höhe der Trennvorrichtung mindestens dem Durchmesser der Wärmetauscherrohre entspricht und die getrennten Wärmetauscherbereiche einen gedrehten Versatz aufweisen, der maximal dem Durchmesser der Wärmetauscherrohre entspricht.

25

29. Turmreaktor nach Anspruch 28, dadurch gekennzeichnet, dass die einzelnen getrennten Wärmetauscherbereiche eine unterschiedliche Rohrteilung aufweisen.

30

30. Turmreaktor nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 29 dadurch gekennzeichnet, dass die Brüdenräume adhäsionsmindernd beschichtet sind.

5

31. Verwendung der Vorrichtung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 30 zur kontinuierlichen Herstellung von hochmolekularen Polyestern durch Veresterung von Dicarbonsäuren und/oder Umesterung von Dicarbonsäureestern mit Diolen in Gegenwart von Katalysatoren unter Bildung eines Vorpolymers und dessen Polykondensation zum hochmolekularen Polyester.

10

Fig. 1

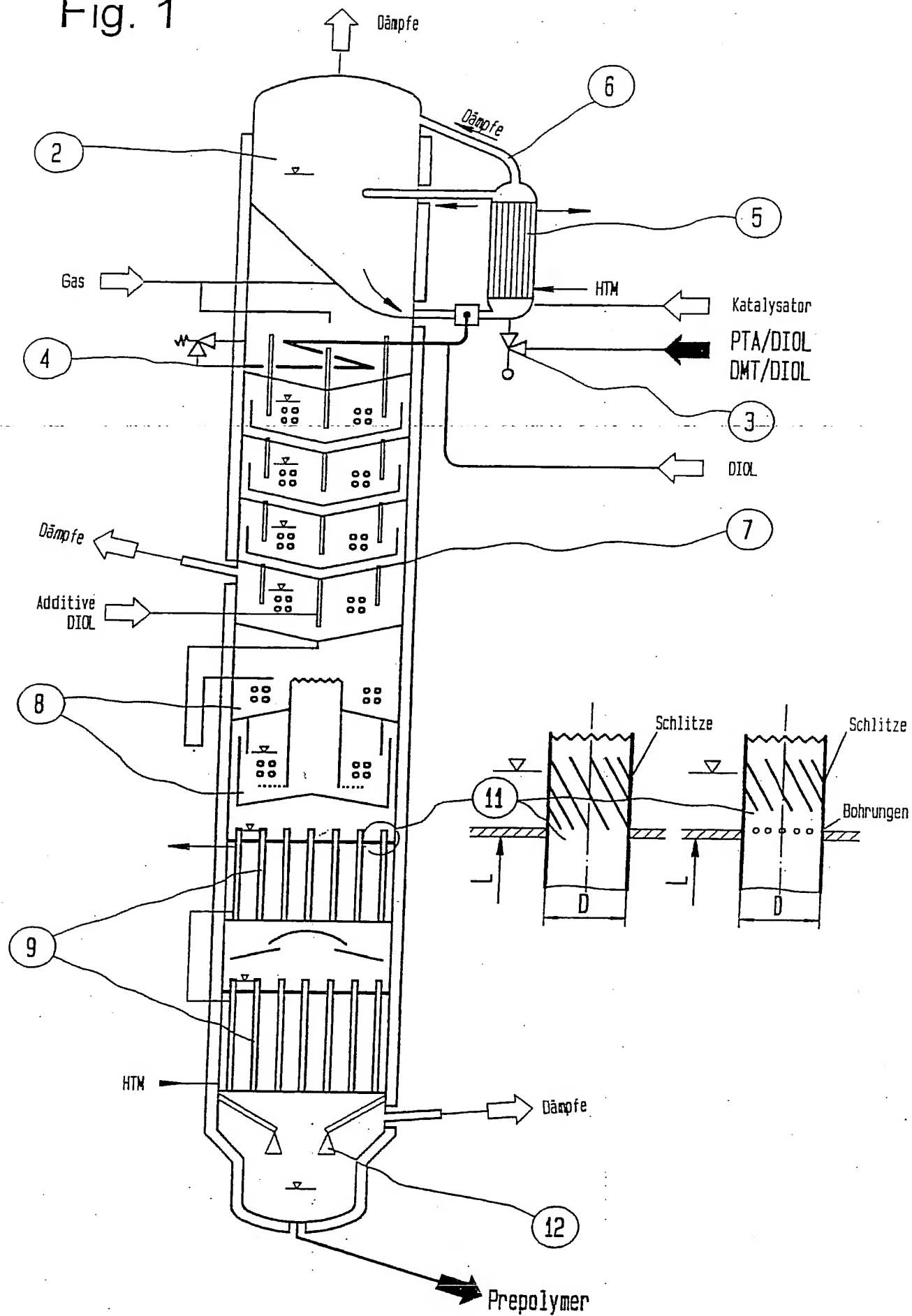


Fig. 2

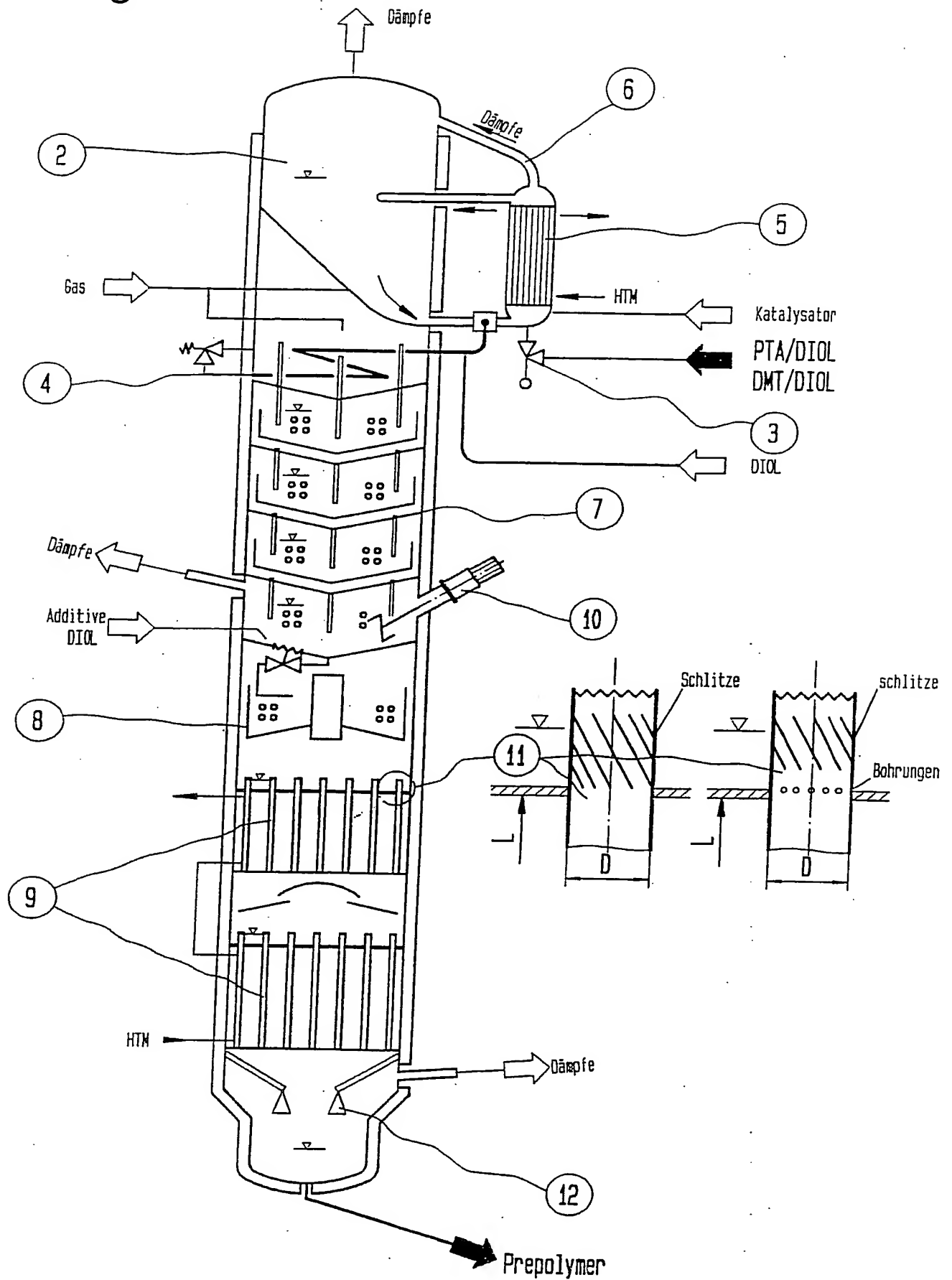


Fig. 3

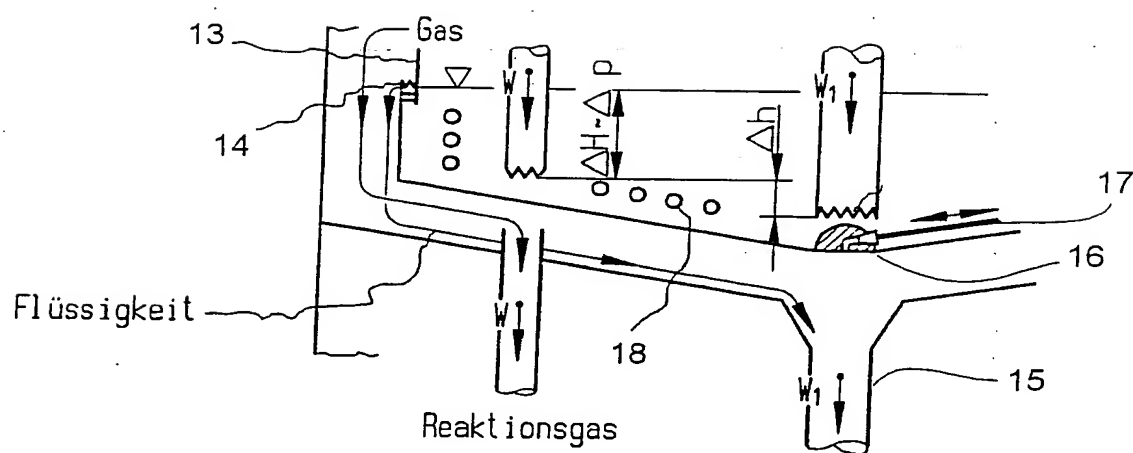


Fig. 4

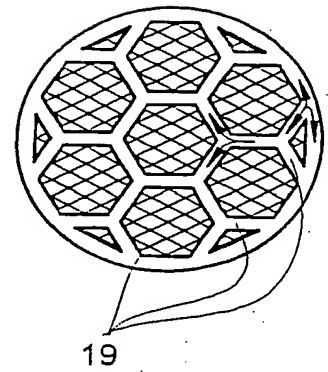
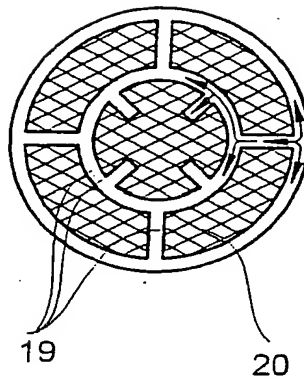
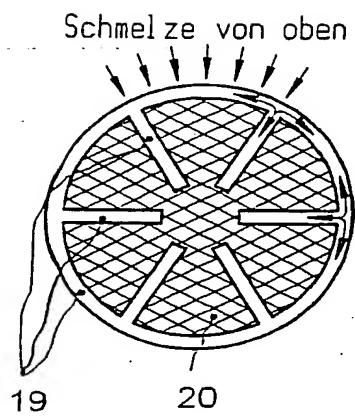




Fig. 5

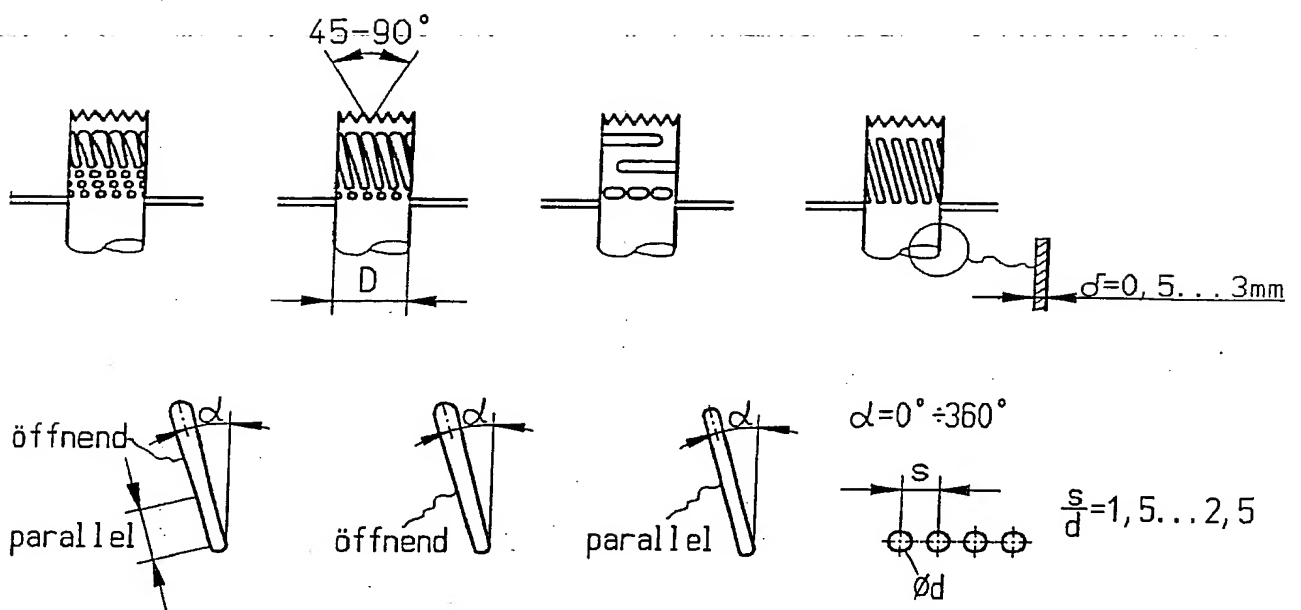


Fig. 6

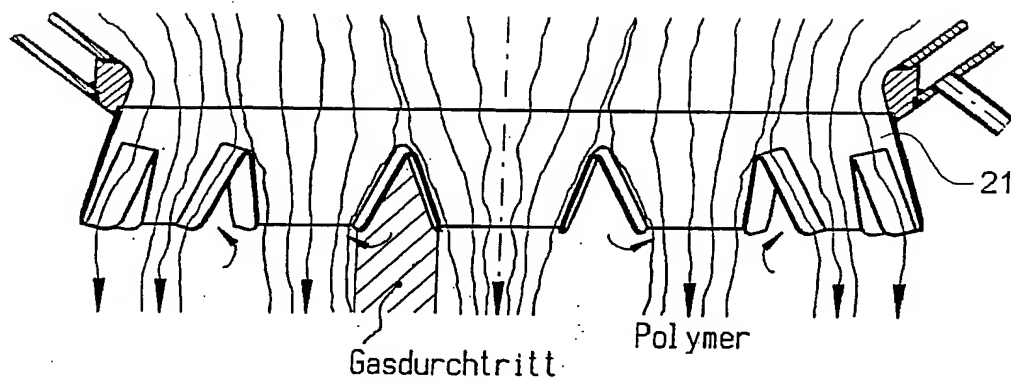


Fig. 7

